Attorney Docket No. Q65550 PATENT APPLICATION

# IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

application of

Hidekazu YAMAZAKI, et al.

Appln. No.: 09/911,394

Confirmation No.: 5074

Filed: July 25, 2001

FILM FORMATION METHOD CAPABLE OF PREVENTING FLUCTUATION OF For:

**RIBBON** 

# SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS

Commissioner for Patents Washington, D.C. 20231

Sir:

Submitted herewith are certified copies of the priority documents on which claims to priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority documents.

Respectfully submitted,

Registration No. 23,063

Group Art Unit: 1732

Examiner: Not Yet Assigned

SUGHRUE MION, PLLC 2100 Pennsylvania Avenue, N.W.

Washington, D.C. 20037-3213

Telephone: (202) 293-7060

Facsimile: (202) 293-7860

Japan 2000-223250 Enclosures:

Japan 2001-071541

Date: November 7, 2001

Hidekazu YAMAZAKI, et al.

Filed: July 25, 2001

Q65550 Appln. No.: 09/911,394

Group Art Unit: 1732

(202) 293-7060

1 of 2

# 日 本 国 特 許 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日 Date of Application:

2000年 7月25日

出 顧 番 号 Application Number:

特願2000-223250

出 願 人
Applicant(s):

富士写真フイルム株式会社

RECENTATION OF THE PROPERTY OF

2001年 8月17日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office





# 特2000-223250

【書類名】 特許願

【整理番号】 6087

【提出日】 平成12年 7月25日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B29C 41/00

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼210番地

富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 山崎 英数

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼210番地

富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 片并 幸祐

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼210番地

富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 中村 敏和

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代表者】 古森 重▲隆▼

【代理人】

【識別番号】 100085109

【弁理士】

【氏名又は名称】 田中 政浩

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 000402

【納付金額】 21,000円

# 特2000-223250

# 【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】 9801175

【プルーフの要否】

要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 製膜方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 流延ダイからリボンを支持体上に流延して製膜する方法において、リボンの一次側のリボン巾方向に減圧装置で構成された減圧ゾーンを設け、減圧ゾーンは中央とその両側の少なくとも3つに区分されており、減圧ゾーンの中央圧力PC、左端の圧力PL、右端の圧力PRとすると、以下の式(1)、(2)及び(3)を満足していることを特徴とする製膜方法。

$$|PL-PR|*100/|0.5(PL+PR)| < 10(%) \cdots (3)$$

【請求項2】 前記減圧装置が、リボンの巾方向に平行に設けられた外巾シールと、この外巾シールと少しの間隔を持って平行に設けられた内巾シールと、この内巾シールの両側端近傍の流延ダイ側の面に設けられた耳サイドシールと、耳サイドシールの内側に設けられた内サイドシールと、前記耳サイドシール及び内サイドシールの上端部に設けられたシール板と、前記内巾シールの耳サイドシールと内サイドシールとの間に形成された開口部とを有し、この開口部の大きさを変更することにより、中央圧力PC、左端の圧力PL及び右端の圧力PRを調整する請求項1に記載の製膜方法。

【請求項3】 流延ダイの吐出口の端部と3~10mmの厚みtを持つ耳サイドシールの中心線との距離(リボンの流延方向に直角方向の距離)Lが、L<(t/2)-0.5であり、さらに、その距離の左右の差が1.0mm以内である請求項2に記載の製膜方法。

【請求項4】 前記リボンの一次側に設けられた減圧ゾーンにおいて、リボン、支持体表面並びに耳サイドシール及び耳サイドシールの前端部とそこから支持体表面に垂線を引いた交点で囲まれた隙間面積をS1、支持体表面並びに耳サイドシール及び端部内サイドシールと外サイドシールの一部と外巾シールの下端部で囲まれた隙間面積をS2とし、これらの隙間面積比率(S1/S2)を、0.1>(S1/S2)>0.01とする請求項2に記載の製膜方法。

【請求項5】 前記減圧装置に設けられた吸引配管に開口を設け、前記隙間面積S2を実質上大きくする請求項4に記載の製膜方法。

【請求項6】 前記リボンの両端部近傍であって、流延ダイの吐出口から支持体に垂直に結んだ線、リボン及び支持体で囲まれた領域にサイド減圧ゾーンを設け、リボンの一次側の減圧により発生するリボン端部の乱流を抑制させている請求項1に記載の製膜方法。

【請求項7】 前記耳サイドシール及び内サイドシールの下端部と支持体とのクリアランスC1が、0.1<C1<1.2mmであり、かつ、その設定誤差が±0.1mm以内である請求項2に記載の製膜装置。

【請求項8】 内サイドシール及び耳サイドシールの最先端部とダイ吐出口との流延方向における距離C2が、0.5mm以内である請求項2に記載の製膜方法。

【請求項9】 前記流延ダイと耳サイドシールとの間、及び流延ダイとシール板との間にパッキンを設けて密封した請求項2記載の製膜方法。

【請求項10】 内サイドシール及び耳サイドシールは、内巾シール及びシール板に押圧状態で密着して取り付けられている請求項2に記載の製膜方法。

#### 【発明の詳細な説明】

[0001]

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、高分子液等からなるリボンを流延ダイから連続的に走行する支持体上に流延してシート状に膜を形成する製膜方法及び製膜装置に関し、さらに詳しくは、リボンを振動させることなく流延できるようにした製膜方法及び製膜装置に関するものである。

[0002]

## 【従来の技術】

写真感光材料用支持体等にはセルローストリアセテートフィルム等が用いられたおり、このセルローストリアセテートフィルム等は溶液製膜方法により製造されている。溶液製膜方法は、有機溶媒に溶かした高分子液を流延ダイから走行する支持体上に流延するものであり、リボン(ダイ吐出口から支持体着地までの間

の液膜。以下同様)を支持体に密着させたり、エアー同伴風によるリボンの揺れ を防止したりするために、流延ダイの背面に減圧装置により減圧ゾーンが設けられている。このような減圧装置を設けた製膜方法としては、例えば、特開平6-155494号公報、特開平10-264185号公報、特開平2-52721号公報において提案されている。

[0003]

また、リボンを揺らす要因と考えられる風の発生を防止するために、リボンの 両側にサイド減圧ゾーンを設けたものもあった。

[0004]

さらに、溶融製膜分野においては、特公昭62-38133号公報及び特公昭63-57222号公報において、隔離壁で2つの真空帯域を設けることにより リボンの端部を安定化できるウェブの均一押しつけ装置が提案されている。

[0005]

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上述した従来技術だけではリボンの揺れを完全には防止することができなかった。すなわち、減圧装置により減圧ゾーンを設ける方法においては、高速になるほど減圧度を大きくする必要がなり、流入風による風ムラやリボン端部が不安定になるものであった。また、リボンの両側にサイド減圧ゾーンを設ける方法においては、リボンの揺れによりサイド減圧ゾーンの圧力変動が発生するものであった。したがって、平面品質の良好でないフィルムとなり、製品の外観故障となるだけでなく、中間品の変形から後工程のフィルム搬送に重大な支障を来たす原因ともなっていた。

[0006]

本発明は、以上の問題点を解決し、流延ダイより支持体上にリボンを流延してシート状膜を形成する際、リボンを揺らす原因の一つである風圧変動を低減するとともに、リボンが揺れることにより発生するサイド減圧ゾーンの圧力変動を抑制することにより、リボンの揺れ量を軽減し、リボンの揺れに起因するシート状膜の平面品質を良好にすることができる製膜方法を提供することを目的とする。

[0007]

## 【課題を解決するための手段】

本発明による製膜方法は、流延ダイからリボンを支持体上に流延して製膜する方法において、リボンの一次側のリボン巾方向に減圧装置で構成された減圧ゾーンを設け、減圧ゾーンは中央とその両側の少なくとも3つに区分されており、減圧ゾーンの中央圧力PC、左端の圧力PL、右端の圧力PRとすると、以下の式(1)、(2)及び(3)を満足していることを特徴として構成されている。

$$|PL-PR|*100/|0.5(PL+PR)| < 10(%) \cdots (3)$$

[0008]

# 【発明の実施の形態】

本発明に製膜方法を実施する製膜装置の一例を図面を参照して説明する。

図1は、製膜装置において、流延ダイを取り除くとともに、減圧装置を一部切除した状態の流延部分を上方から見た模式図、図2は製膜装置の流延部分を側方から見た部分断面模式図、図3は製膜装置の流延部分を側方から見た部分断面拡大模式図、図4は製膜装置の用いた減圧装置の斜めから見た模式図である。

#### [0009]

これらの図において、1は支持体、2は流延ダイであり、流延ダイ2から高分子液からなるリボン3を支持体1上に流延し、シート状膜を形成するものである。リボン3の一次側(リボンの流延方向と反対側)には、減圧装置4が設けられており、この減圧装置4によりリボン3の一次側に減圧ゾーンが設けられている

# [0010]

減圧装置 4 は、箱状の減圧装置本体 4 1 と両側近傍に設けられた吸引配管 4 2 とを有し、吸引配管 4 2 は吸引手段(図示せず)に連結されている。減圧装置本体 4 1 は、リボン3の中方向に平行に外幅シール 4 3 が設けられるとともに、外幅シール 4 3 と少しの間隔を持って平行に内巾シール 4 4 が設けられている。内巾シール 4 4 の両端部分は端部内巾シール 5 5 となっている。外幅シール 4 3 及び内巾シール 4 4 の両側には外サイドシール 4 5、4 5 が設けられ、この外サイ

ドシール45、45の内側には、耳サイドシール46、46及び内サイドシール47…47が、取り付けブラケット及び取り付けネジ(図示せず)により内巾シール44に押し付けられた状態で取り付けられている。

## [0011]

耳サイドシール46及び内サイドシール47は、略台形状に形成されており、その前端部は流延ダイ2と略平行になるとともに、下端部も支持体1表面と略平行になっている。そして、これら耳サイドシール46及び内サイドシール47の上端部には、シール板48が取り付けブラケット及び取り付けネジ(図示せず)により密着して固定されている。また、シール板48の前端部に全巾方向に亘って巾方向パッキン49が設けられるとともに、耳サイドシール46の前端部にもサイドシールパッキン50が設けられ、減圧ゾーンの隙間を無くすようになっている。

#### [0012]

また、内巾シール44には、耳サイドシール46と内サイドシール47との間において、開口部51が形成されており、この開口部51はその大きさが適宜変更できるように構成されている(例えば、スライドすることにより開口部の横方向の長さを変更する)。

#### [0013]

さらに、リボン3の両側には減圧箱52が設けられてサイド減圧ゾーンが形成され、リボン3の一次側において減圧装置4による減圧により発生するリボン3端部の乱流を抑制できるようになっている。

#### [0014]

以上のような減圧装置4において、内サイドシール47に挟まれた中央部分の圧力をPC、耳サイドシール46と内サイドシール47とに挟まれた両端部分の圧力を、左側をPL、右側をPRとすると、(PC-PL)\*100/|PC|及び(PC-PR)\*100/|PC|のそれぞれが、0~15%の範囲内になるように設定されており、好ましくは0~10%の範囲内になるように設定されている。このように各圧力PC、PL及びPRを設定するには、開口部51の大きさを変更することにより行う。また、|PL-PR|\*100/|0.5(P

L+PR) |が、10%以内に設定されており、好ましくは5%以内に設定されている。

## [0015]

図5に示すように、厚みt (t=3~10mm)を持つ耳サイドシール46の中心線aと端部21との距離Lが、リボン3の中央方向を正として、一(t/2-0.5)mmの範囲にあるように設定することが好ましく、一(t/2-1.0)mmの範囲にあるように設定することが好ましく、一(t/2-1.0)mmの範囲にあるように設定することが好ましい。また、その左側の距離LLと右側の距離LRとの差が、±1.0mm以内となることが好ましく、±0.5mm以内になることがより好ましい。耳サイドシール46をこのような位置に配置することにより、リボン耳部の揺れに起因する圧力変動量を低減することができる。

# [0016]

また、リボン3の一次側において、リボン3、支持体1並びに耳サイドシール46及び内サイドシール47の前端部とそこから支持体表面に垂線を引いた交点で囲まれた隙間面積をS1、支持体1並びに耳サイドシール46及び端部内サイドシール47と外サイドシールの一部と外巾シールの下端部で囲まれた隙間面積をS2とすると、隙間面積比率(S1/S2)は、0.1>(S1/S2)>0.01となるように設定することが好ましく、0.05>(S1/S2)>0.01となるように設定することがより好ましい。このような隙間面積比率(S1/S2)に設定することにより、圧力変動量を低減することができる。この隙間面積比率(S1/S2)を適宜変更するために、吸気配管42に開口54を形成し、この開口54の大きさを変更することにより、S2を実質上大きくして隙間面積比率(S1/S2)を小さくすることができる。

#### [0017]

前記外サイドシール45、耳サイドシール46及び内サイドシール47の下端 部と支持体1とのクリアランスをC1とすると、0.1<C1<1.2mmにな るように設定することが好ましく、0.1<C1<0.8になるように設定する ことがより好ましい。また、その設定誤差が±0.1mm以内となることが好ま しい。また、耳サイドシール46及び内サイドシール47の先端部と、流延ダイ 2の吐出口21と間において、支持体2の表面に平行な方向の距離をC2が0. 5mm以内となるように設定することが好ましく、0.2mm以下となるように 設定することがより好ましい。

## [0018]

本発明の製膜方法は、ベース平面性に関し、高品質なものを必要とする偏光板保護膜やAR、LR、AG膜用支持体フィルム等の光学用途フィルム、写真感光材料用支持体フィルム等に用いる高分子フィルムを製造するための溶液製膜方法、溶融製膜方法等に適用することができ、溶液製膜方法による場合、有機溶媒に溶かしたポリマー溶液に用いることができるポリマーとしては、ポリアミド類、ポリオレフィン類(ノルボルネン系ポリマー等)、ポリスチレン類、ポリカーボネート類、ポリスルホン類、ポリアクリル類、ポリメタクリル酸類(ポリメチルメタクリレート等)、ポリエーテルエーテルケトン類、ポリビニルアルコール類、ポリビニルアセテート類、セルロース誘導体(セルロースの低級脂肪酸エステル等)等があり、セルロースの低級脂肪酸エステルが特に好ましい。

#### [0019]

セルロースの低級脂肪酸エステルの低級脂肪酸とは、炭素原子数が6以下の脂肪酸を意味する。炭素原子数は、2(セルロースアセテート)、3(セルロースプロピオネート)又は4(セルロースブチレート)であることが好ましい。セルロースアセテートがさらに好ましく、セルローストリアセテート(酢化度:58.0~62.5%)が特に好ましい。セルロースアセテートプロピオネートやセルロースアセテートプチレートのようなセルロースの混合脂肪酸エステルを用いてもよい。

#### [0020]

溶媒としては、無機溶媒よりも有機溶媒のほうが好ましい。有機溶媒としては、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン等)、エステル類(メチルホルメート、メチルアセテート、エチルアセテート、アミルアセテート、ブチルアセテート等)、エーテル類(ジオキサン、ジオキソラン、THF、ジエチルエーテル、メチルーtーブチルエーテル等)、炭化水素(ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン等)及びアルコール類(メタノール、エタノール等)

を用いることができる。

[0021]

溶媒は、高分子化合物を膨潤する液体を用いる。したがって、具体的な溶媒の種類は、使用する高分子化合物の種類に応じて決定する。っと絵羽、高分子化合物がセルローストリアセテート、ポリカーボネート類やポリスチレン類の場合は、アセトンや酢酸メチルが好ましい溶媒として用いられる。また、ノルボルネン系ポリマーの場合は、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン、アセトンやメチルエチルケトンが好ましい溶媒として用いられる。ポリメチルメタクリレートの場合は、アセトン、メリツエチルケトン、メチルアセテート、ブチルアセテートやメタノールが好ましい溶媒として用いられる。二種類以上の溶媒を併用してもよい。

[0022]

溶媒の沸点は、20~300℃であることが好ましく、30~200℃である ことがより好ましく、40~100℃であることが最も好ましい。

[0023]

溶融製膜方法による場合、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンー2, 6ーナフタレート等を用いることができる。

[0024]

#### 【実施例】

使用した高分子液組成物は以下の通りである。

トリセルローストリアセテート	17.58重量部
ジクロロメタン	65重量部
アルコール	15重量部
トリフェニルホスフェート	1. 6重量部
ビフェニルジフェニルフォスフェート	0.8重量部
コロイダルシリカ	0.02重量部
[0005]	

[0025]

以上の組成でドープを製造し、各種条件を変更し、サイドシール厚みt=0. 5 mm、流延速度 5 0 m/minで、厚み 8 0  $\mu$  mになるように製膜した。

[0026]

各種条件及びR段むら評価結果(厚みムラ/平均厚さ)、その他の面状及び合否を表1に示す。

[0027]

【表1】

<b>∳</b> 0	合格	各部	不合格	各	不合格	合格	不合格	各部	十合格	各名	不合格	十合格	部部	不合格	不合格	合格	不合格	各	不合格
その他	問題なし	問題なし	問題なし	問題なし	問題なし	問題なし	耳不安定 発生	問題なし	波状ムラ第二生	問題なし	問題なし	リボン接触発	問題なし	支 持 体スリキ発生	問題なし	問題なし	問題なし	問題なし	問題なし
R投ムラ約価結果 Δd/d×100 (%)	0.8	1.8	2.5	2	2. 4	2	2.8	2	2.3	2	3	1	2	0, 5	က	1.5	2. 4	2	2. 4
C2 (mm)	0.2	0. 2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.4	0.6
C1 開整 (mm)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0. 1	0.1	0	0, 3	0.1	0, 1
C1 (mm)	0.4	0.4	0.4	0.4	0. 4	0.4	0. 4	0.4	0. 4	0.4	0.4	0. 4	1	0.05	1.7	0.4	0.4	0.4	0. 4
S1/S2	0.05	0.02	0.05	0.05	0.02	0.05	0.05	0.05	0, 05	60 '0	2	0. 005	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
LL-LR   (mm)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.8	3	0.5	0, 5	0.5	0.5	0, 5	0.5	0, 5	0, 5	0.5	0.5
L坪站 (mm)	+	-	1	1	-	2	ιo	-	-	1	-	-	1	-	1	١	<b>,</b> -	1	1
PL-PR   / 10. 5(PL+PR)	0	0	0	8	15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
(PC-PL) /   PC   x x 100(%)	3	12	20	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
米	実施例1	実施例2	比較例1	案施例3	比較例2	窦施例4	比較例3	実施例5	比較例4	実施例6	比較例6	比較例6	実施例7	比較例7	比較例8	実施例8	比較例8	聚簡例9	比較例9

[0028]

表1中の評価方法は下記による。

# <R段ムラ評価(厚みムラ/平均厚み)>

R段ムラ(長手方向の厚みムラ率)は、厚みムラの最大値と最小値との差をフィルムの平均厚みで割った値である。厚みムラの測定は、フィルムの厚みを長手方向に連続測定し、苑チャートから周期的な厚みムラの最大値、最小値及び平均厚みを読み取る方法や、厚み変更値の周波数分析と最大ピーク値を読み取る方法により行うことができる。厚みの連続測地方法は、接触式連続厚み計や非接触式連続厚み計などにより行うことができる。

#### <その他の面状>

目視観察により行った。

# <合否>

R段ムラ評価及びその他の面状の両方が良好であるものを合格とした。なお、 R段ムラ評価は、図6に示すR段ムラ (%) と厚みムラのピッチとのグラフにより評価した。図6中、a (d=0.  $46a^3-0$ .  $91a^2+0$ . 6a+1. 0 1) は許容限度を示し、b (d=0.  $19a^3-0$ .  $38a^2+0$ . 25a+0. 42) は解消限度を示す(ムラのピッチが20nmの場合、合格限度R段ムラは2. 25)。

[0029]

#### 【発明の効果】

本発明は、以上のように構成することにより、リボンの揺れを可能な限り小さくすることができ、リボンの揺れによるシート状膜の平面品質悪化を防止し、すぐれた平面性を得ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

- 【図1】 本発明の製膜方法を実施する製膜装置において、流延ダイを取り除くとともに、減圧装置を切断した状態の流延部分を斜め上方から見た模式図である。
- 【図2】 本発明の製膜方法を実施する製膜装置の流延部分を側方から見た 模式図である。
- 【図3】 本発明の製膜方法を実施する製膜装置の流延部分を側方から見た 拡大模式図である。



- 【図4】 本発明の製膜方法を実施する製膜装置の用いた減圧装置の斜めから見た模式図である。
- 【図5】 本発明の製膜方法を実施する製膜装置の流延部分の端部の拡大模式図である。
  - 【図6】 段ムラの評価を示すグラフである。

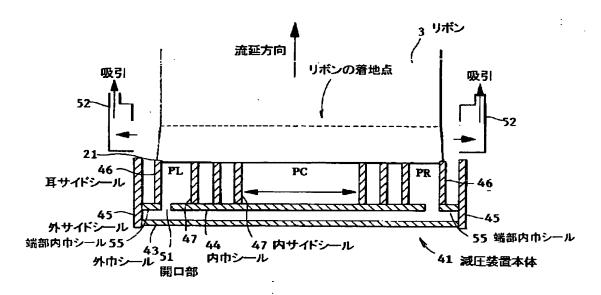
# 【符号の説明】

- 1…支持体
- 2…流延ダイ
- 3…リボン
- 4 …減圧装置
- 43…外巾シール
- 44…内巾シール
- 45…外サイドシール
- 46…耳サイドシール
- 47…内サイドシール
- 48…シール板
- 49…巾方向パッキン
- 50…サイドシールパッキン
- 5 2 …減圧箱
- S 1 …隙間面積
- S2…隙間面積
- L…流延ダイの吐出口と耳サイドシールとの距離
- C1…クリアランス

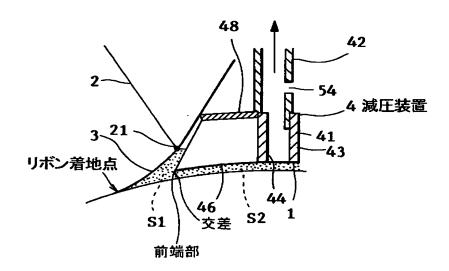


図面

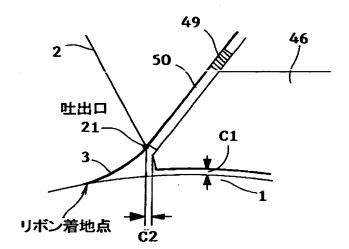
【図1】



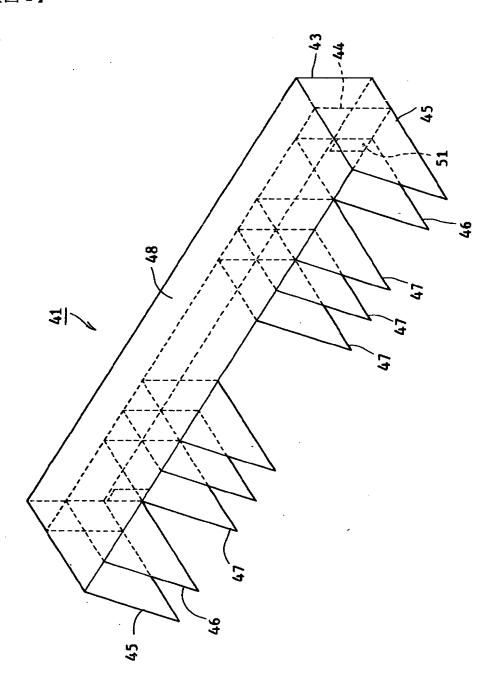
【図2】



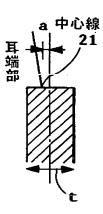
【図3】



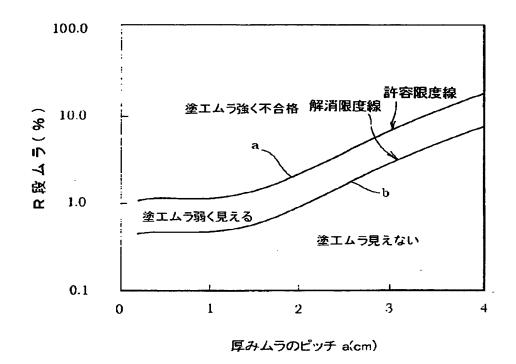
【図4】



【図5】



# 【図6】



【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 流延ダイより支持体上にリボンを流延してシート状膜を形成する際、リボンの揺れを少なくし、平面品質の良好なシート状膜を得ることができるようにする。

【解決手段】 流延ダイ2からリボン3を支持体上に流延して製膜する方法において、リボン3の一次側のリボン巾方向に減圧装置4で構成された減圧ゾーンを設ける。減圧ゾーンは中央とその両側の少なくとも3つに区分されている。減圧ゾーンの中央圧力PCに対し、左端の圧力PL及び右端の圧力PRの差(=PC-PL、PC-PR)を±3.0mmAq(±29.4Pa)以内にするとともに、左端の圧力PLと右端の圧力PRとの差を±0.5mmAq(±4.9Pa)以内にする。

【選択図】 図1



# 出願人履歴情報

識別番号

[000005201]

1. 変更年月日

1990年 8月14日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼210番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社